Über die Bildung von Alkyl-, Oximino-, Amido- und o-Diketonen aus β-Methylcyklohexanon.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen philosophischen Fakultät
der Georg-August-Universität zu
Göttingen : : : Vorgelegt von

Erhard Nußbaum
aus Goldap.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Göttingen 1914.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.

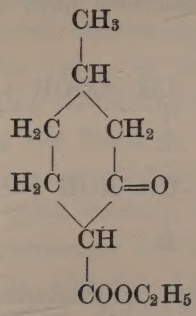
Angenommen
von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung.
Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1914.
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meiner Mutter.

Vorliegende Arbeit wurde im Allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen von Januar 1913 bis Juni 1914 auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Kötz ausgeführt.

Theoretischer Teil.

Das Ausgangsmaterial meiner Arbeit war der von Kötz und Hesse [1]) dargestellte Methyl-l-cyklohexanon-3-carbonsäure-äthylester-4.

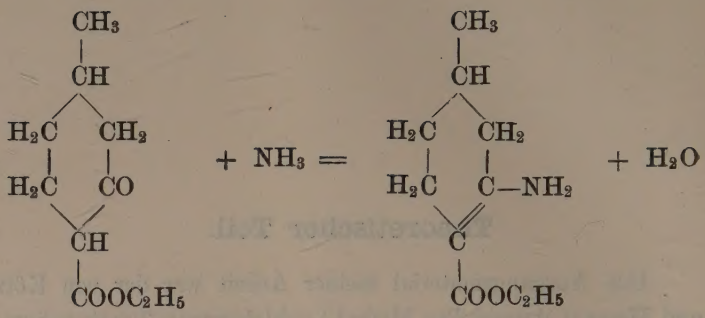


Dieser Körper, den man als einen cyklischen Acetessigester betrachten kann, besitzt in 4-Stellung eine reaktive Methingruppe. Er wird also in vielen Fällen dieselben Reaktionen zeigen wie ein substituierter Acetessigester. So sind z. B. Alkylderivate desselben dargestellt worden. Wie der Acetessigester mit Ammoniak Aminocrotonsäureester, gibt der Methylhexanoncarbonester mit Ammoniak Methyltetrahydroanthranilsäureester [2]).

$$CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5 + NH_3 =$$
$$CH_3—C(NH_2) = CH—COOC_2H_5 + H_2O.$$

---

1) Dissertation, Göttingen 1905.
2) ibidem.

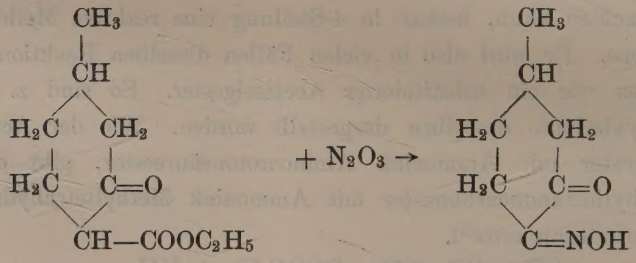


Die alkylierten Acetessigester geben nach der Verseifung mit nitrosen Gasen Isonitrosoketone unter Abspaltung der Carboxylgruppe:

$$2\,CH_3—CO—\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}—COOH + N_2O_3 =$$

$$2\,CH_3—CO—\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}=NOH + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Analog entsteht aus dem Carbonsäureester unter Abspaltung der Carboxylgruppe das Methyl-l-oximido-4-cyklohexanon-3.



Es war nun meine Aufgabe

1) das Verhalten einiger noch unbekannter Alkylderivate des Methylhexanoncarbonesters zu untersuchen und

2) neue Verbindungen wie Diketone, Aminoketone, Amino-

alkohole, von dem Methyloximidocyklohexanon ausgehend, darzustellen.

Von den alkylierten Methylcyklohexanoncarbonester sind schon früher die Methyl-[1]), die Aethyl-[2]) und die Isopropylverbindung[3]) dargestellt und untersucht worden. Sie konnten durch Einwirkung von Halogenalkyl auf die Natriumverbindung des Esters erhalten werden. Es zeigte sich, worauf schon Schwarz[4]) hingewiesen hat, daß die Geschwindigkeit, mit der die Substitution erfolgt, und somit auch die erzielte Ausbeute vom Methyl über das Äthyl zum Isopropyl stark abnimmt. Während die Methyl- und Äthylverbindung in genügender Ausbeute durch Einwirkung von Jodalkyl auf die Natriumverbindung des Esters in alkoholischer Lösung zu erhalten waren, mußte zur Gewinnung der Isopropylverbindung die Kaliumverbindung des Esters in Xylollösung dargestellt werden und diese mit Isopropylchlorid oder -jodid im Autoklaven längere Zeit erhitzt werden. Es schien mir nun von Interesse, diese Beobachtungen auf eine größere Reihe von Körpern ausdehnen zu können. Andererseits haben Kötz und Blendermann[5]) gezeigt, daß nicht nur die Ketoncarbonester, sondern auch die Ketonoxalester, aus denen die Ketoncarbonester gewonnen werden, methyliert bezw. aethyliert werden können. Nach Arbeiten von Kötz, Blendermann und Lemien[6]) scheint es, als ob die höheren Homologen nicht mehr oder nur mit großen Schwierigkeiten in Ketonoxalester eingeführt werden können. So haben Kötz und Blendermann in dem Methylcyklohexanonoxalester die Methyl- und Äthyl-,

---

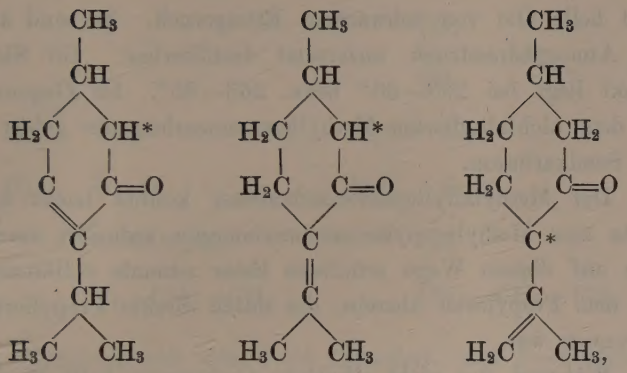
1) Bieber, Diss. Gött. 1905. 2) Schwarz, Diss. Gött. 1908.
3) Hesse, Diss. Gött. 1905.
4) ibidem.
5) J. f. pract. Chemie 88, 257.
6) Privatmitteilung.

aber nicht mehr die Isopropylgruppe einführen können. Wallach und Augspurger[1]) haben zwar noch mit der Allyl-, aber nicht mehr mit der n-Propylgruppe eine Substitution erreichen können. Um einen Vergleich zwischen dem Verhalten des Carbonesters und des Oxalesters bei der Alkylierung ziehem zu können, mußten die Kenntnisse über die substituierten Carbonester noch erweitert werden. Ich habe zu diesem Zwecke die Einwirkung von Allyljodid und n-Propyljodid auf den Methylhexanoncarbonester untersucht. Es zeigte sich, daß der Carbonester einer Alkylierung leichter zugänglich ist, als der entsprechende Oxalester. Während die Isopropyl- und die n-Propylgruppe in den Oxalester nicht mehr einzuführen waren, gelang dies noch bei dem Carbonester. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt aber auch hier vom Methyl- zum Propyl- hin sehr bedeutend ab. Die Allylierung scheint fast ebenso schnell vor sich zu gehen, wie die Äthylierung. Nach kurzem Erhitzen des Natriummethylhexanoncarbonesters mit Allyljodid in alkoholischer Lösung war der vorhandene Ester vollständig in sein Allylderivat verwandelt worden. Um die Propylverbindung darzustellen, mußte dagegen die Kaliumverbindung des Esters mit Propyljodid in Xylollösung mehrere Stunden auf höherer Temperatur gehalten werden. Von den drei Alkylhalogeniden mit drei C-Atomen zeigt also die ungesättigte Verbindung die größte Reaktionsfähigkeit, während die mit normaler gesättigter Kette am schwersten zur Umsetzung zu bringen ist.

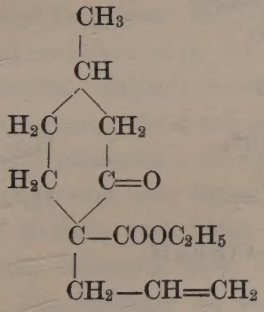
Der gebildete Methylallylhexanoncarbonester ist isomer mit den Menthenoncarbonestern; zu den drei Typen mit cyklischer, semicyklischer und extracyklischer Doppelbindung wie sie für die Ester des Menthenon, Pulegon und Isopulegon in Betracht kommen

---

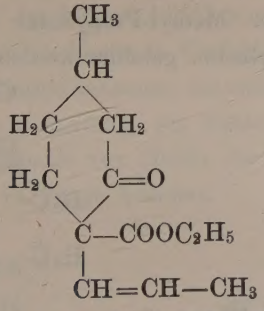
1) Augspurger Diss. Gött. 1913.



tritt der neue Ester als vierter Typus mit extracyklischer Doppelbindung und unverzweigter Seitenkette,



von dem aus vielleicht die Bildung des fünften Typus des Methylpropenylcyklohexanoncarbonesters gelingen könnte.

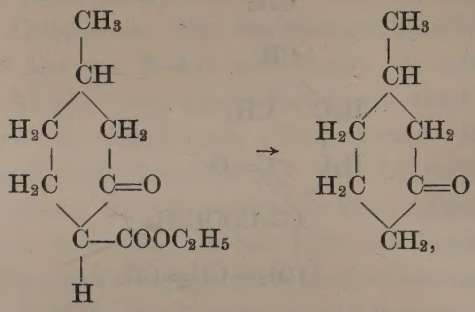


Der Methyl-Allyl- sowie der Methyl-Propylhexanoncarbonester

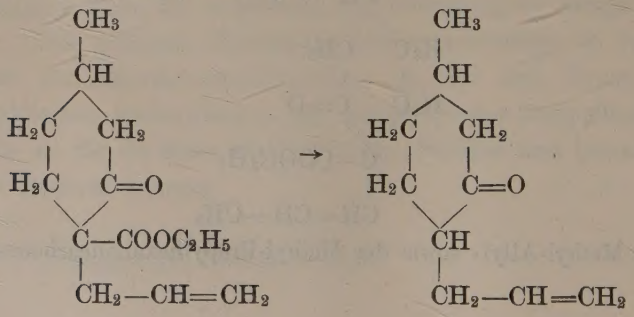
sind helle Öle von schwachem Estergeruch. Sie sind auch bei Atmosphärendruck unzersetzt destillierbar. Ihr Siedepunkt liegt bei 258—60° bezw. 263—65°. Im Gegensatz zu dem nichtalkylierten Methylhexanoncarbonester geben sie ein Semikarbazon.

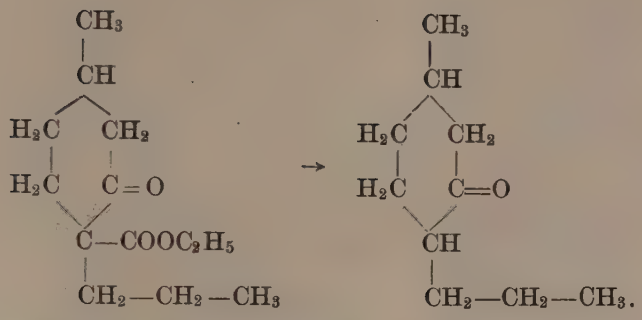
Der Methylallylhexanoncarbonester konnte leicht nach Skita zum Methylpropylhexanoncarbonester reduziert werden. Der auf diesem Wege erhaltene Ester stimmte vollkommen mit dem Propylester überein, der durch direkte Propylierung gewonnen war.

Während der nicht alkylierte Carbonester beim Kochen mit verdünnteu Mineralsäuren „Ketonspaltung“ erleidet und Methylhexanon zurückgibt



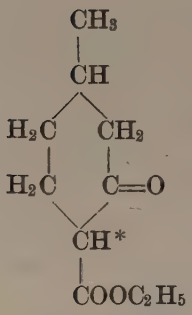
bleiben die alkylierten Ester hierbei unangegriffen. Erst nach längerem Kochen mit alkoholischem Kali war aus dem Methyl-Allyl- bezw. Methyl-Propylester das Methyl-Allyl- bezw. Methyl-Propylketon gebildet worden:

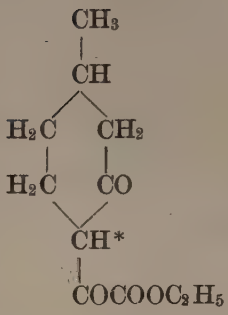


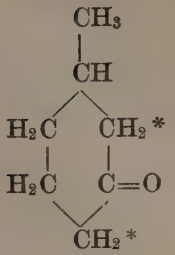


Ein Vergleich mit dem 1—4 Dimethyl- und 1—4 Methyl-Äthyl- und 1—4 Methyl-Isopropylester zeigt, daß auch hier die gleiche Gesetzmäßigkeit gilt. Der Dimethylester wird am schnellsten, der Methyl-Propylester am langsamsten gespalten. Das Methyl-Allylcyklohexanon ist auf anderem Wege bereits dargestellt worden. Haller[1]) hat es aus der Natriumverbindung des Methylhexanons, die er mit Natriumamid erhalten konnte, und Allyljodid gewonnen. Zu einer rationellen Darstellung des Ketons erscheint aber dieser Weg wenig geeignet, da sich bei dieser Methode auch höher substituierte Ketone bilden können, deren Trennung nicht ohne Schwierigkeiten durchzuführen ist. Zweckmäßiger ist der Weg, den Augspurger zur Gewinnung dieses Ketons eingeschlagen hat. Durch Allylierung des Methylhexanonoxalesters und Ketonspaltung desselben erhielt er das Methyl-Allylhexanon. Hierbei, sowie bei dem von mir eingeschlagenen Verfahren, können nur einfach substituierte Methylhexanone entstehen, da hier nur ein Wasserstoffatom in 4-Stellung zur Substitution befähigt ist, während bei der Methode von Haller die Wasserstoffatome in 2- und 4-Stellung in Frage kommen.

1) C. 1905 I. 605.

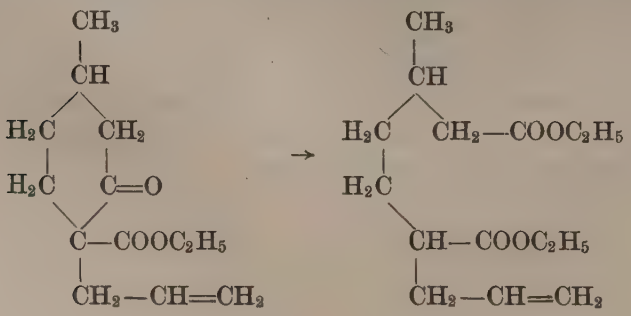


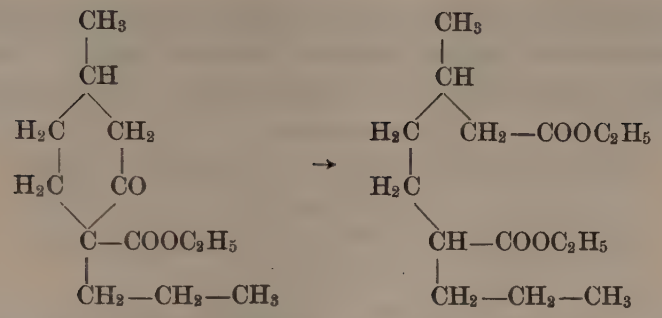




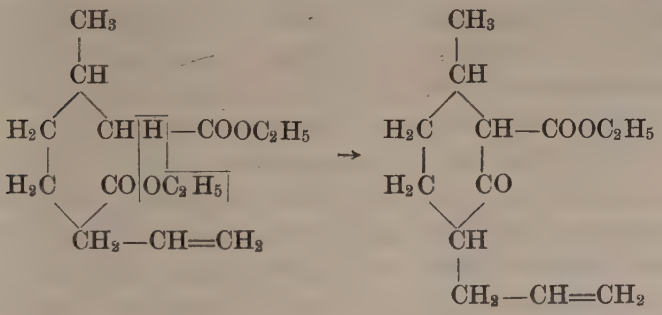
Die erhaltenen Konstanten sowohl für die Ketone selbst, wie für ihre Semikarbazone stimmen gut überein. Auffallend ist, was auch Augspurger konstatiert hat, die geringe Ähnlichkeit des Methylallylketons mit den isomeren Menthenonen mit verzweigter Seitenkette. Das Methylpropylketon wurde auf zwei Wegen erhalten. Die, von Augspurger angegebene, Reduktion des Methylallylketons nach Skita und die von mir durchgeführte Ketonspaltung des Methylpropylhexanoncarbonsäureesters führten zum Methylproylhexanon. Die erhaltenen Ketone waren identisch.

Bei der Aufspaltung des Ringes mußte aus dem Methylallylhexanoncarbonester ein 2-Methyl-5-Allyl-pimelinsäureester entstehen. Desgleichen aus dem Methyl-Propylhexanoncarbonester ein 2-Methyl-5-Propylpimelinsäureester.





Die Aufspaltung des Ringes konnte erreicht werden durch Erhitzen mit Alkohol bei Gegenwart von geringen Mengen Natriumäthylat in der Bombe. Die entstandenen Pimelinsäureester bilden helle im Vakuum unzersetzt destillierbare Öle von angenehm fruchtartigem Geruch. Diese Ester können das Ausgangsmaterial zu mannigfaltigen Synthesen bilden. Durch erneute Ringschließung würde man so zu Körpern gelangen, die die Carboxylgruppe in 2-Stellung enthalten und somit Stellungsisomere zu den hier untersuchten Estern sind



Dahin zielende Versuche sind jedoch von mir nicht mehr unternommen worden. Es sollte hier nur der Grund für weitere Arbeiten in dieser Richtung gelegt werden.

Der Methylallylpimelinsäureester ist auch dadurch von Interesse, daß in ihm die Kohlenstoffatome eine ähnliche

Gruppierung aufweisen wie in manchen, zu den olefinischen Campherarten in naher Beziehung stehenden Säuren:

$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}COOH$

Citronellsäure,

$(CH_3)_2{=}C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}COOH$

Menthonensäure,

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(COOH){-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}COOH$

Methylallylpimelinsäure.

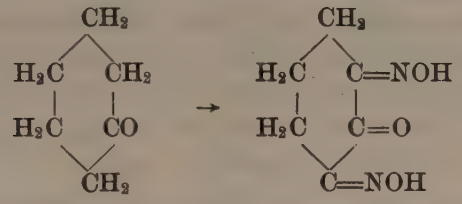
Der Ester kann also als die Carboxylverbindung höherer Homologer der Citronellsäure bezw. der von Wallach[1]) aus dem Menthonitril gefundenen Menthonensäure angesprochen werden.

Nach den Untersuchungen über die Bildung von Alkylketoncarbonestern bezw. von Alkylketonen selbst wandte ich mich nun dem Studium der Derivate zu, die sich aus dem Methylhexanon durch Ersatz der Bindung C—H an dem Kohlenstoffatom —4 durch die Bindung C—N ableiten lassen. Es kamen hier vor allem die Isonitrosoketone und die Aminoketone in Frage. Ausgehend von den Isonitrosoketonen hoffte ich zu den bisher nicht rein zu gewinnenden O—Diketonen gelangen zu können.

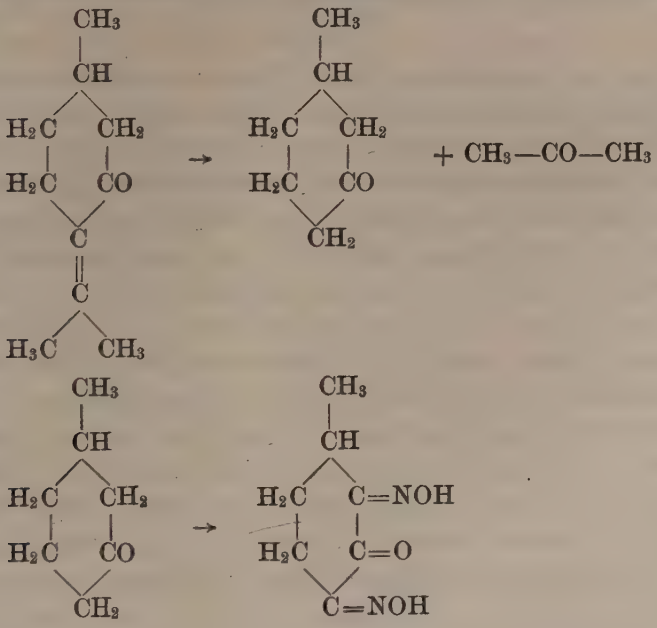
Um Körper mit der Atomgruppierung $O{=}C{-}C{=}NOH$ zu erhalten, ist in der Fettchemie eine Reaktion allgemein anwendbar. Läßt man auf Verbindungen vom Typus $-OC-CH_2-$ salpetrige Säure bei Gegenwart eines Kondensationsmittels einwirken, so gewinnt man leicht und in guter Ausbeute Isonitrosoketone. Versuche, diese Reaktion auf Hydroaromatische Ketone zu übertragen, die von Borsche[2]) angestellt worden sind, zeigten jedoch, daß hier stets beide

1) Wallach, Terpene und Campher 408.
2) Wallach Festschrift 301.

Methylengruppen neben der Carboxylgruppe angegriffen werden. Aus dem Cyklohexanon erhielt er beim Behandeln mit Amylnitrit und Acetylchlorid das Dioxim eines Cyklohexantrions.

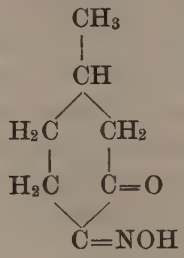


Ein Monoisonitrosoketon war auf diesem Wege nicht zu erlangen gewesen. Baeyer[1]) hatte festgestellt, daß auch bei der Nitrosierung von Pulegon als Nebenprodukt eine Verbindung erhalten wird, die durch Hydrolyse des Pulegons in Aceton und Methylhexanon und Nitrosierung dieses Ketons entsteht.



1) Ber. 29, 1097.

Auch hier waren die beiden dem CO benachbarten CH_2-Gruppen gleichzeitig zu C=NOH oximiert worden. Wie von mir gefunden wurde, führt auch die direkte Nitrosierung von Methylhexanon sogleich zu diesem Diisonitrosoketon. Es bestand demnach keine Aussicht auf diesem Wege zu einem Monoisonitrosoketon zu gelangen. Auf einem Umwege jedoch war, wie Takens[1]) gezeigt hatte, das Methyl-1-oximino-4-cyklohexanon-3 leicht zugänglich.

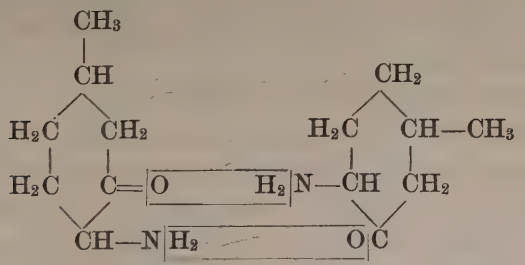


Wie oben schon erwähnt geben alkylierte Acetessigester nach der Verseifung mit salpetriger Säure α-Isonitrosoketone. Diesen Weg schlug Takens mit gutem Erfolge zur Darstellung des Methyloximinohexanons ein. Dieses Isonitrosoketon sollte für mich das Ausgangsmaterial für verschiedene Reaktionen bilden. Dieser Körper, der in der Kälte recht beständig ist, erwies sich jedoch beim Erhitzen als wenig stabil. Wie die Untersuchungen von Diels[2]) an dem Monoxim des Diacetyls gezeigt haben, wächst die Widerstandsfähigkeit solcher Verbindungen bedeutend durch Ersatz des Wasserstoffatomes der Oximgruppe gegen Radikale. Ich habe daher versucht Äther bezw. Ester des Methyloximinohexanons darzustellen. Eine Benzoylierung war in der Kälte mit Benzoylchlorid und Pyridin leicht zu erreichen. Versuche, die Natriumverbindung des Isonitrosoketons mit Jodmethyl oder mit Dimethylsulfat um-

1) Takens, Diss. Gött. 1910.
2) Diels, B. 38, 1918 40, 1622 42, 1940.

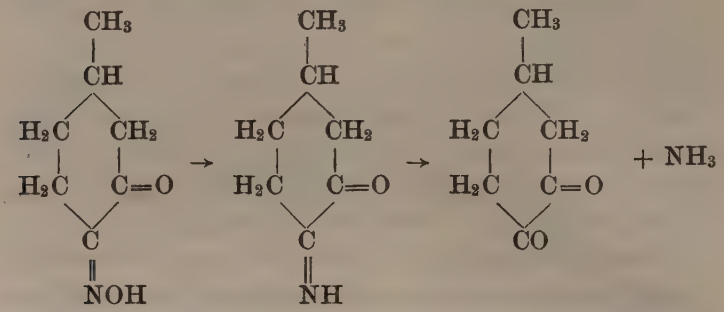
zusetzen, ergaben jedoch ein vollkommen negatives Resultat. Wurde die Reaktion bei niederen Temperaturen vorgenommen, so erhielt ich das Ausgangsmatererial unverändert zurück. Wurden höhere Temperaturen angewandt, so trat zum größten Teil Hydrolyse ein und das gebildete Diketon verharzte vollkommen. Als Nebenprodukt konnten nur ganz geringe Mengen einer Base isoliert werden, die im Geruch stark an Trimethylamin erinnerte.

Untersuchungen über Reduktionsprodukte des Isonitrosoketons sind schon von Takens angestellt worden. Mit Zinnchlorür und Salzsäure gelang es ihm ein Amidoketon zu erhalten. Die nächste Reduktionsstufe, den Aminoalkohol konnte Takens jedoch nicht erreichen. Ich habe nun die Reduktion mit molekularem Wasserstoff bei Gegenwart von colloidalem Palladium bezw. mit Palladiumchlorür auf das Isonitrosoketon angewandt. Hierbei war noch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß neben der Reduktion eine Abspaltung der Oximgruppe erfolgen konnte. Es wurde in schwach salzsaurer Lösung gearbeitet, damit etwa entstandenes Amidoketon sofort gebunden wurde und sich nicht zu der Pyrazinbase kondensieren konnte.



Es wurde etwa die für 2 Moleküle berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Die Untersuchung der entstandenen Produkte ergab jedoch, daß die Reaktion zum größten Teil nach anderer Richtung verlaufen war. Neben wenig Chlor-

ammonium wurden geringe Mengen eines salzsauren Salzes isoliert, zu dessen Untersuchung das vorhandene Material jedoch völlig unzureichend war. Die Reduktion hatte anscheinend den gleichen Verlauf genommen, wie von Klein[1]) bei der Reduktion des Carvoxims gefunden worden ist. Die Oximgruppe wäre demnach zunächst zu der Imingruppe reduziert worden und das entstandene Imin sodann in das Keton und Ammoniak hydrolytisch gespalten worden.

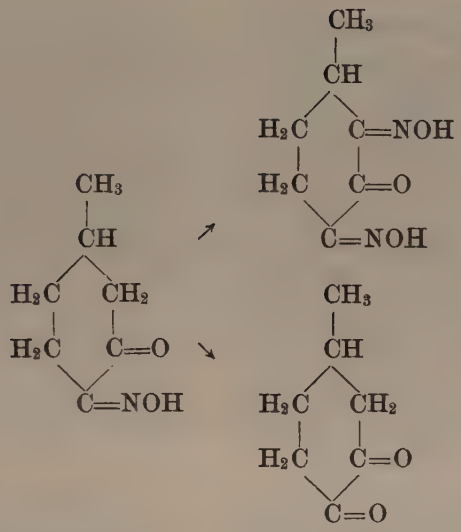


Zum Teil muß aber auch eine weitere Reduktion stattgefunden haben, wie die aufgenommene Wasserstoffmenge und das Auftreten einer mit dem Amidoketon nicht identischen Base beweisen. Die Untersuchungen über die Reduktionsprodukte des Isonitrosoketons mußten aus Mangel an Material von mir abgebrochen werden.

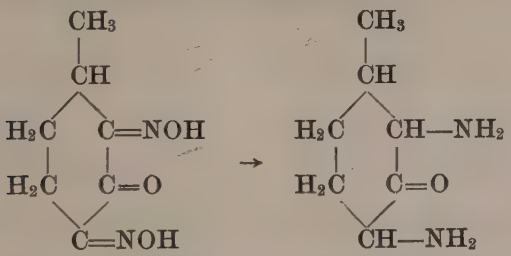
Nächst der Reduktion war die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Isonitrosoketon von besonderem Interesse. Hier waren zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. Einmal konnte die salpetrige Säure, wie bei einem einfachen Keton, die CH_2-Gruppe neben der Carbonylgruppe angreifen, oder die schon vorhandene Oximgruppe konnte zur Ketongruppe oxydiert werden.

---

1) Klein, Diss. Gött. 1914.

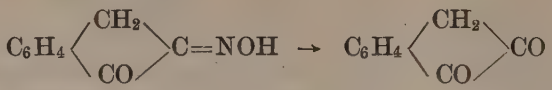


Im ersten Falle würde man hier zu dem schon erwähnten Diisonitrosoketon gelangen, das bei der direkten Nitrosierung von Methylhexanon bezw. Pulegon sich bildet. Durch Einwirkung von Amylnitrit und wenig Acetylchlorid auf das Monoisonitrosoketon in der Kälte erhielt ich in der Tat das Diisonitrosoketon. Dieses erwies sich als identisch mit dem von mir auf anderem Wege gewonnene Methyl-1-dioximino-2,-4-hexanon-3. Die Reduktion dieses Dioxims ergab ein noch unbekanntes Diamidoketon.



Der zweite Fall, der Ersatz der C=NOH-Gruppe durch die C=O-Gruppe, findet sich bei der Bildung des Campherchinons

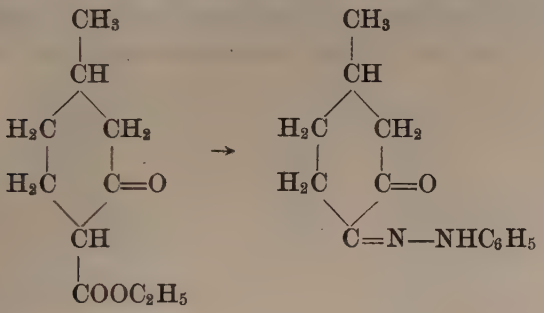
aus dem Isonitrosocampher durch Einwirkung von salpetriger Säure. Auch in der Fettchemie ist diese Reaktion in vielen Fällen anwendbar. Beim Isonitrosomethylhexanon hat Takens versucht, auf diese Weise zu dem O-Diketon zu gelangen. Er erhielt jedoch nur ein stark stickstoffhaltiges Öl, das sich bei den Versuchen, es weiter zu reinigen, zersetzte. Meine Versuche ergaben trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen stets das gleiche Resultat. Eine Abspaltung der NOH-Gruppe wurde erreicht, doch war das Diketon nie rein zu erhalten. Schließlich führte auch hier eine Methode zum Ziel, die Perkin, Roberts und Robinson [1]) für die Verwandlung des Isonitrosohydrindons in das Hydrindion angegeben haben.

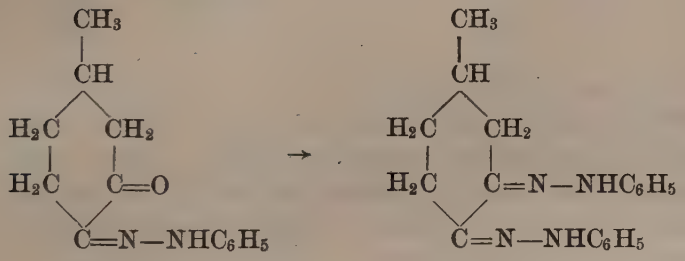


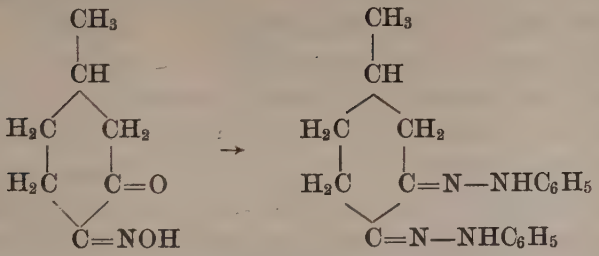
Sie erhielten bei diesem Körper, der mit salpetriger Säure gleichfalls nicht zu entoximieren war, mit Formaldehyd und Salzsäure in der Kälte leicht die Umsetzung zum Diketon. Auch I. von Braun [2]) hat mit dieser Methode bei alkylierten Hydrindonderivaten gute Erfolge erzielt. Beim Isonitrosomethylhexanon führte dieses Verfahren ebenfalls zum Ziel. Ich erhielt ein gelbgrünes Öl, das im Vakuum bei 12 mm konstant bei 85° überging. Nach tagelangem Stehen wurde das Öl plötzlich krystallin. Es schieden sich weiße, glänzende Nadeln ab, für die der Schmelzpunkt 35—36° gefunden wurde. Sie sind in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Zum Umkrystallisieren scheint sich Ligroin am besten zu bewähren. Daß das gesuchte O-Diketon vorlag, wurde durch die Bildung des Dioxims und des Diphenylhydrazons

1) Z. CH., Soc. 101, 232.
2) B. 46, 3041.

bewiesen. Das Osazon war von Sauer[1]), aus dem Methylhexanoncarbonester über das Monophenylhydrazon und von mir aus dem Isonitrosoketon unter Verdrängung der NOH-Gruppe durch eine N-NHC_6H_5-Gruppe erhalten worden.





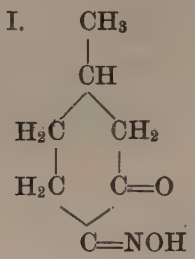


Diese drei auf verschiedenen Wegen erhaltenen Osazone erwiesen sich als identisch. Das Dioxim, das von

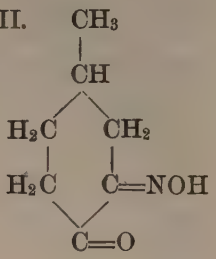
1) Sauer, Diss. Gött. 1914.

Takens aus dem Isonitrosoketon gewonnen war, bildete sich leicht aus dem Diketon mit einem Überschuß an Hydroxylamin. Die Einwirkung einer zur Bildung des Dioxims unzureichenden Menge Hydroxylamin auf das Diketon mußte das Ausgangsmaterial (I) zurückgeben oder das diesem isomere Methyl-1-oximino-3-cyklohexanon-4 (II), das aus dem p-Methylhexanoncarbonester zu erhalten war.

I.

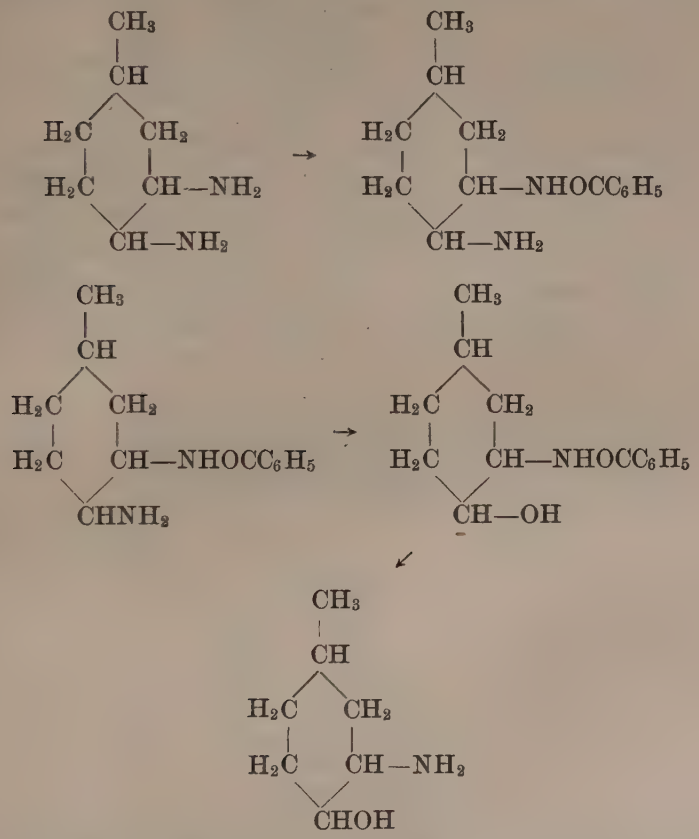


II.



Es ergab sich jedoch, daß unter diesen Umständen die Hälfte des Diketons sofort in das Dioxim verwandelt wurde, der Rest des Diketons unangegriffen blieb. Nach diesem Resultat wurde auch die Reaktion zwischen einem Molekül Diketon und einem Molekül Phenylhydrazin untersucht. Auch hier trat sogleich Osazonbildung ein. Nach den guten Erfolgen bei der Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf das Isonitrosoketon war es von Interesse, auch das Dioxim dem gleichen Verfahren zu unterwerfen. Es mußte dieses die Frage beantworten, ob allgemein Oxime mit dieser Reaktion in die zugehörigen Ketone zurückverwandelt werden können, oder ob die benachbarte CO-Gruppe von entscheidendem Einfluß ist. Die Versuche zeigten, daß aus dem Dioxim ebenso leicht wie aus dem Monoxim das Diketon erhalten werden kann. Das Dioxim wurde außer durch seine Übereinstimmung mit dem von Takens erhaltenen Produkt durch eine Benzoylverbindung charakterisiert.

Durch Reduktion des Dioxims war Takens zu einem O-Diamin gelangt. Ich hoffte über eine Monobenzoylverbindung desselben und Umsetzung mit salpetriger Säure zu dem, wie schon erwähnt, durch Reduktion des Isonitrosoketons nicht erhältlichem Aminoalkohol bezw. seinem Isómeren zu gelangen.



Jedoch traten auch hier gleich zwei Mol. Benzoylchlorid in Reaktion. Eine Monobenzoylverbindung war auf diesem Wege nicht zu erhalten.

Die weitere Untersuchung des O-Diketons, insbesondere seine Überführung in das Homobrenzkatechin und das Methylorthochinon soll nun, nachdem seine Reindarstellung gelungen ist, von anderer Seite als Beitrag zur Kenntnis der Übergänge von der hydroaromatischen in die aromatische Chemie ausgeführt werden.

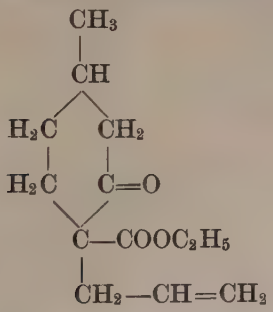
Praktischer Teil.

Darstellung des Methyl-1-Cyklohexanon-3-Carbonsäureäthylesters-4.

200 g β-Methylhexanon wurden nach den Angaben von Blendermann [1]) mit 250 g Oxalester kondensiert. Durch dreimalige Destillation unter gewöhnlichem Druck wurde der gebildete Oxalester in den Carbonester überführt. Aus den Destillationsrückständen wurden durch Vakuumdestillation noch mehrere Gramm Carbonester gewonnen.

Ausbeute: etwa 160 g.

Darstellung des Methyl-1-Allyl-4-Cyklohexanon-3-Carbonsäureäthylesters-4.



In eine Lösung von 1,75 g Natrium in 40 ccm absoluten Alkohols wurden 15 g Methylcyklohexanoncarbonester

1) Blendermann, Diss. Gött. 1913.

eingetragen. Zu der Mischung wurden 20 g Allyljodid tropfenweise hinzugegeben. Es schied sich nur wenig Natriumjodid aus. Zur Beendigung der Reaktion wurde daher am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, bis die Flüssigkeit neutral reagierte, was nach etwa einer Stunde erreicht war. Die Abscheidung von Jodnatrium hatte bedeutend zugenommen. Der Alkohol wurde zur Hälfte abdestilliert. Der Rest wurde in Wasser gegossen. Es schied sich ein rotes Öl ab. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und die wässrige Lösung ausgesalzen und mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers hinterblieb ein rotes Öl. Bei der Destillation im Vakuum (11 mm) ging nach einem tief rotgefärbten Vorlauf ein hellgelbes Öl zwischen 90° und 120° über. Nach viermaligem Destillieren lag der Siedepunkt bei 9 mm Druck bei 128—30°. Unter Atmosphärendruck ist es in kleinen Mengen unzersetzt destillierbar. S.P. 258—60°.

Analyse:

0,1424 g Substanz gaben 0,3623 g CO_2 und 0,1111 H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{20}O_3$	gefunden
C 69,64	69,39 %
H 8,93	8,73 %

Semicarbazon des Methyl-Allyl-Cyklohexanoncarbonsäureesters.

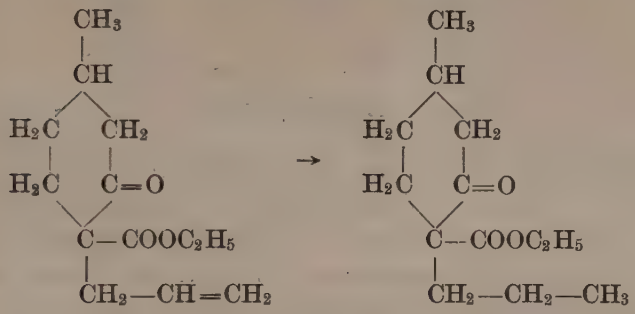
Mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt, gab der Ester nach mehreren Stunden ein Semicarbazon. Nach zweimaligem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt bei 153—54°.

Analyse:

0,1823 g Substanz gaben 2,4 ccm N bei 16° und 741 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{23}O_3N_3$	Gefunden
N 14,95	15,16 %

Darstellung des Methyl-1-Propyl-4-Cyklohexanon-3-Carbonsäureesters-4 durch Reduktion des Methyl-1-Allyl-4-Cyklohexanon-3-Carbonester-4.



1,3 g Allylester wurden in Alkohol gelöst nach Skita reduziert. Sie nahmen leicht 137 ccm Wasserstoff auf (berechnet 134 ccm). Der gesättigte Ester wurde mit Wasserdampf übergeblasen. Das Destillat wurde ausgeäthert und getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein helles Öl, das im Vakuum bei 20 mm bei 145—150° überging. Unter gewöhnlichem Druck siedet es unzersetzt bei 263—265°.

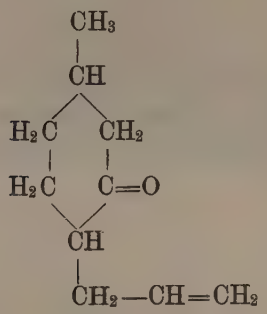
Analyse:

0,1300 g Substanz gaben 0,3281 g CO_2 und 0,1104 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{22}O_3$	Gefunden
C 69,02	68,83 %
H 9,81	9,50 %

Der Propylester gibt gleichfalls ein Semicarbazon. S. P. 158—59°.

Darstellung des Methyl-1-Allyl-4-Cyklohexanon-3.



3 g Allylester wurden mit 0,9 g KOH gelöst in 40 ccm Alkohol 5 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der Alkohol wurde abdestilliert und das entstandene Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein helles Öl, das bei 210—230° überging. (Augspurger 195—220°). Es wurde in das Semicarbazon überführt. Nach dem Umkrystallisieren schmolz dieses bei 147—49°.

Analyse:

0,1463 g Substanz gaben 2,5 ccm N bei 13° und 751 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{19}ON_3$	gefunden
N 20,09	19,92 %

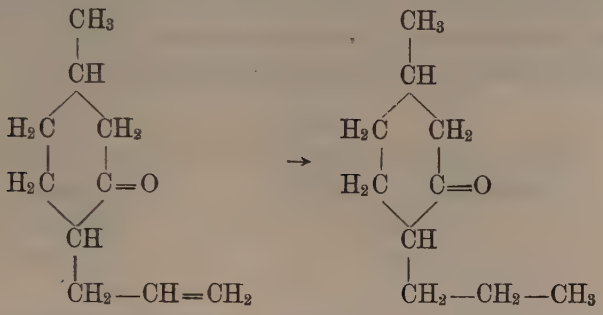
Das Semicarbazon wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Das regenerierte Keton zeigte einen Siedepunkt von 211—214°.

Analyse:

0,1115 g Substanz gaben 0,1046 H_2O und 0,3217 CO_2.

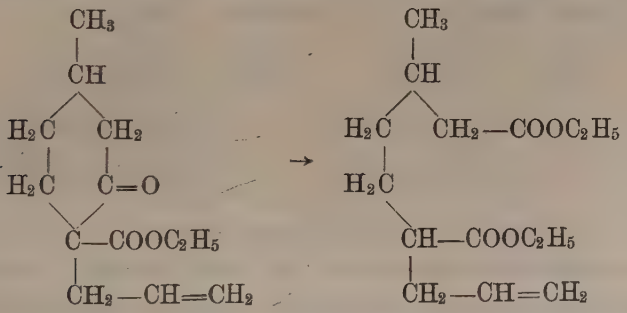
Berechnet für $C_{10}H_{16}O$	gefunden
C 78,88	78,69 %
H 10,61	10,74 %

Reduktion zum Methyl-1-Propyl-4-Cyklohexanon-3[1]).



0,5 g Allylketon wurden nach Skita reduziert. Sie nahmen schnell 81 ccm Wasserstoff auf. Berechnet waren 73 ccm. Das gesättigte Keton wurde in das Semicarbazon verwandelt. S. P. 157—58° (Augspurger 158—61).

Aufspaltung zum 2-Methyl-5-Allylpimelinsäureester.



3 g Allylester wurden mit 0,1 g Natrium gelöst in 5 ccm absolutem Alkohol in der Bombe 6 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers hinterblieb ein

1) Wallach, Terpene und Campher. II. Auflage, 1914. S. 448.

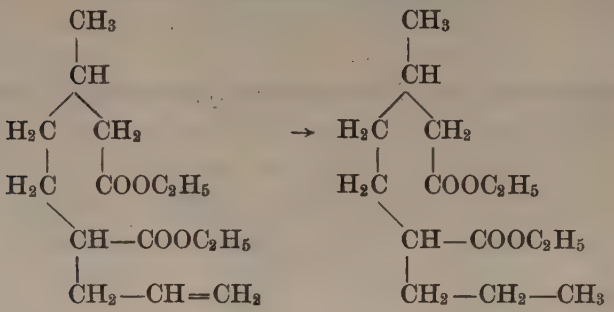
farbloses Öl, das bei 20 mm Druck zwischen 175—78° überging. Eine Probe des Öls mit Semicarbazid angesetzt ergab auch nach längerer Zeit kein Semicarbazon. Es lag also der gesuchte 2-Methyl-5-Allylpimelinsäureester vor.

Analyse:

0,1438 g Substanz gaben 0,3501 CO_2 und 0,1238 H_2O.

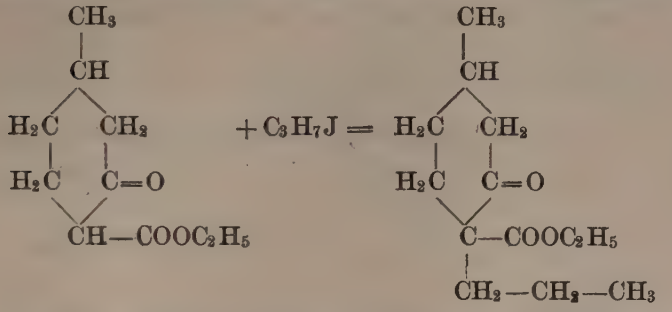
Berechnet für $C_{15}H_{26}O_4$		gefunden
C	66,67	66,40 %
H	9,63	9,98 %

Reduktion des Methyl-Allylpimelin-Säureesters zum Methyl-Propylpimelinsäureester.



1,5 g Methylallylpimelinsäureester wurden nach Skita reduziert. Sie nahmen leicht die berechnete Menge Wasserstoff (127 ccm) auf. Die Lösung wurde ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers hinterblieb der Propylpimelinsäureester als helles Öl vom Siedepunkt 163—64° bei 12 mm Druck.

Darstellung des Methyl-1-Propyl-4-Cyklohexanon-3-Carbonsäureäthylesters-4 aus dem Methyl-1-Cyklohexanon-3-Carbonsäureäthylester-4 und N-Propyljodid.



2,1 g metallischen Kaliums wurden unter Xylol, das über Natrium getrocknet war, im Ölbad geschmolzen und durch kräftiges Schütteln während des Erkaltens fein verteilt. Hierzu wurden tropfenweise 10 g Methylhexanoncarbonester gegeben. Es trat lebhafte Wasserstoffentwicklung ein. Die Kaliumverbindung des Carbonesters schied sich als gelbe Masse aus. Die Temperatur stieg bis auf 70°. In diese Mischung wurden langsam 10 g N-Propyljodid eingetragen. Es wurde sodann unter beständigem Rühren im Ölbade noch 8 Stunden am Rückflußkühler auf 110—120° erhitzt. Die Mischung war hierauf nur noch schwach alkalisch. Nach dem Erkalten wurde in angesäuertes Wasser gegossen. Ein rotes Öl schied sich ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen über geschmolzenem Natriumsulfat und dem Verjagen des Äthers ging das zurückbleibende Öl im Vakuum bei 13 mm Druck zwischen 136° und 142° über. Nach einer zweiten Destillation gab der Ester mit Eisenchlorid zwar noch eine deutliche Violettfärbung, mit Natronlauge aber keinen Niederschlag mehr. Ein sicheres Zeichen, daß nur noch Spuren nichtalkylierten Esters

beigemengt waren. Durch Destillation unter gewöhnlichem Druck konnte auch die Färbung mit Eisenchlorid vollkommen zum Schwinden gebracht werden. Der Siedepunkt lag bei 262—63°.

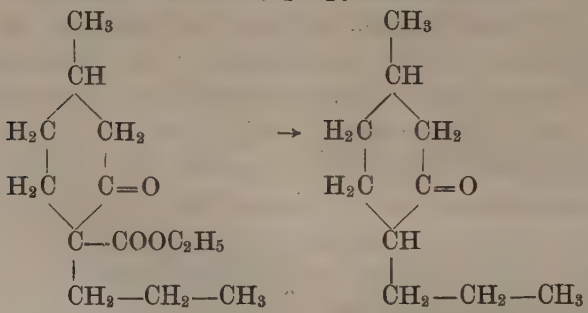
Der durch Reduktion aus dem Allylester gewonnene Propylester siedet bei 263—65°.

Analyse:

0,0977 g Substanz gaben 0,2460 CO_2 und 0,0850 H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{22}O_3$		gefunden
C	69,02	68,99 %
H	9,81	9,74 %

Darstellung des Methyl-1-Propyl-4-Cyklohexanon-3 aus dem Methylpropylcarbonester.



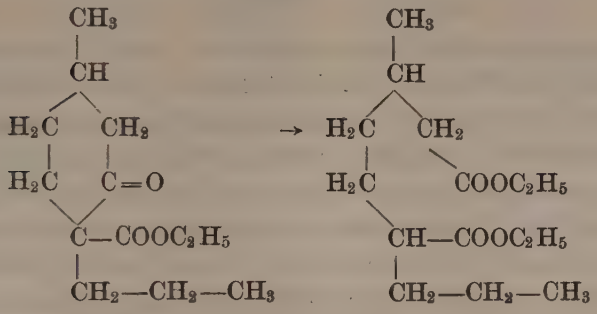
3 g Propylester wurden mit 1 g KOH gelöst in 40 ccm Methylalkohol 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das entstandene Keton wurde mit Wasserdampf übergeblasen. Das Destillat wurde ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers hinterblieb ein Öl, das bei 217—221° überging. Das Keton gibt ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 158°.

Analyse:

0,0908 g Substanz gaben 0,2590 CO_2 und 0,0938 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$		gefunden
C	77,92	77,79 %
H	11,77	11,56 %

Aufspaltung zum 2-Methyl-5-N-Propyl-Pimelinsäure-ester.



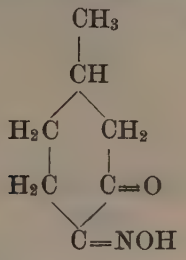
5 g Propylester wurden mit 0,2 g Natrium gelöst in 7 ccm absolutem Alkohol in der Bombe 6 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in angesäuertes Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers wurde das zurückbleibende Öl im Vakuum bei 12 mm destilliert. Es ging zwischen 162—64° über. Der Siedepunkt stimmte überein mit dem des durch Reduktion gewonnenen Propylesters. (S. P. 162—63° bei 12 mm.)

Analyse:

0,0930 g Substanz gaben 0,2264 CO_2 und 0,0881 H_2O.

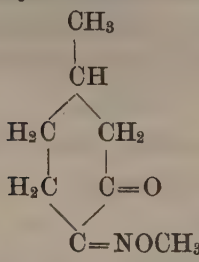
Berechnet für $C_{15}H_{28}O_4$		gefunden
C	66,18	66,39 %
H	10,38	10,60 %

Darstellung des Methyl-1-Oximino-4-Cyklohexanons-3.



Aus dem Methylhexanoncarbonester wurde nach den Angaben von Takens[1]) das Isonitrosoketon gewonnen. Zwecks Verbesserung der Ausbeute wurden einige Abänderungen vorgenommen. Der Ester wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit und einem geringen Überschuß an 4 % Kalilauge einen Tag geschüttelt. Es wurde nun vorsichtig konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, bis die Lösung eben sauer reagierte. Das ausgeschiedene Isonitrosoketon wurde abfiltriert und das Filtrat nochmals mit Schwefelsäure versetzt. Es fiel noch etwas Isonitrosoketon aus. Die Ausbeute betrug 90 % der theoretischen.

Versuch zur Darstellung des Methyläthers des Methyloximinohexanons.



a) Methylierung mit Dimethylsulfat.

5 g Isonitrosoketon wurden in 10 %iger Natronlauge ge-

1) Takens, Diss. Gött. 1910.

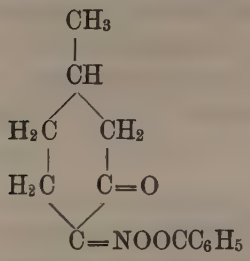
löst und dazu 6,5 g Dimethylsulfat gegeben. Es wurde wiederholt kräftig durchgeschüttelt und dann eine halbe Stunde sich selbst überlassen. Das am Boden liegende Dimethylsulfat war fast vollkommen verschwunden. Zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats wurde aufgekocht. Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben dicke Harzmassen, die aus dem durch Hydrolyse gebildeten Keton entstanden waren.

Die alkalische Lösung wurde angesäuert und wieder ausgeäthert. Aus dem Äther wurden Krystalle von unverändertem Isonitrosoketon zurückgewonnen. Aus dem wässrigen Rückstand wurden durch Wasserdampfdestillation geringe Mengen einer stark nach Heringen riechenden Base isoliert; zu einer näheren Untersuchung reichte das Material nicht aus.

b) Methylierung mit Jodmethyl.

4 g Isonitrosoketon wurden zu einer Lösung von 0,7 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol gegeben. Zu der gelben Lösung wurden 6 g Jodmethyl hinzugesetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Mischung reagierte schnell neutral. Der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand in Wasser gegossen. Es wurde ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben Krystalle, die sich als unverändertes Isonitrosoketon erwiesen.

Darstellung der Benzoylverbindung des Methyloximinohexanons.



3 g Isonitrosoketon wurden in der siebenfachen Menge Pyridin gelöst und 3 g Benzoylchlorid unter Kühlung hinzugegeben. Es fiel eine weiße krystalline Masse aus. Nach mehrstündigem Stehen wurde in kalte verdünnte Schwefelsäure gegossen. Es schieden sich Öltropfen ab, die nach längerem Stehen halb fest wurden. Nach dem Filtrieren in Alkohol gelöst, krystallisierte der Körper beim Verdunsten des Alkohols aus. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich. Aus 60 %igem Alkohol krystallisiert er in weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 115 °.

Analyse:

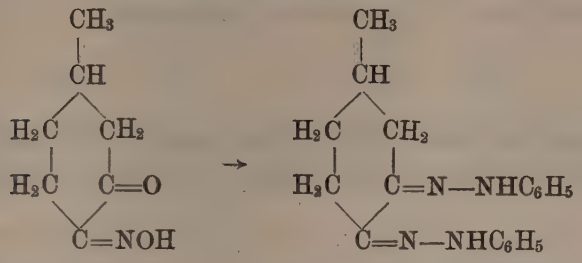
I. 0,0768 g Substanz gaben 0,1933 g CO_2 und 0,0433 g H_2O.

II. 0,0728 g Substanz gaben 3,5 ccm N bei 13° und 747 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{15}O_3N$		gefunden
C	68,54	68,48 %
H	6,16	6,30 %
N	5,71	5,57 %

Eine krystalline Acetylverbindung wurde nicht erhalten.

Darstellung des Diphenylhydrazons des Methyl-1-Cyklohexandions-3-4 aus dem Methyl-1-Oximino-4-Hexanon-3.



3 g Isonitrosoketon wurden mit 2 g Phenylhydrazin, gelöst in 50%iger Essigsäure, und wenigen Tropfen Alkohol versetzt. Es trat sehr schnell Umsetzung ein. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch mehrere Stunden stehen gelassen. Nach dem Absaugen wurden die Krystalle aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sie waren in Alkali unlöslich. Es war demnach keine NOH-Gruppe mehr im Molekül vorhanden.

F. P. 140° (Sauer 140°) [1].

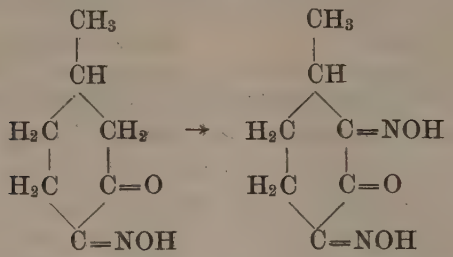
Versuch zur Reduktion des Isonitrosoketons nach Paal.

3 g Isonitrosoketon wurden in Methylalkohol gelöst und mit 5 ccm verdünnter Salzsäure versetzt. Mit 6 ccm einer kolloidalen Palladiumlösung nach Paal geschüttelt, nahmen sie 875 ccm Wasserstoff auf (für $2H_2$ berechnet 910 ccm). Die Lösung wurde ausgeäthert; nach dem Verdunsten des

1) Sauer, Diss. Gött. 1914.

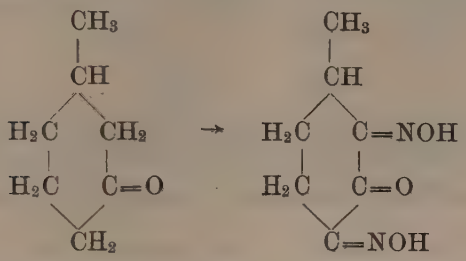
Äthers hinterblieb ein dickes rotes Öl, das bei dem Versuch es weiter zu reinigen sich zersetzte. Der wässrige Rückstand wurde eingedampft. Mit absolutem Alkohol konnten geringe Mengen eines salzsauren Salzes herausgelöst werden. Im Rückstand wurde Chlorammonium nachgewiesen.

Darstellung des Methyl-1-Dioximido-2-4-Cyklohexanons-3 aus dem Methyl-1-Oximido-4-Cyklohexanon-3.



5 g Isonitrosoketon wurden in trockenem Äther suspendiert. Unter Eiskühlung wurden sehr langsam 7,5 ccm Amylnitrit und wenige Tropfen Acetylchlorid hinzugegeben. Es trat zunächst Grünfärbung ein, während das Isonitrosoketon in Lösung ging. Nachdem etwa 5 ccm Amylnitrit hinzugegeben waren, begann eine Krystallabscheidung. Als alles Amylnitrit eingeflossen war, zeigte die Lösung eine gelbe Farbe. Am Boden hatten sich reichliche Mengen kleiner gelber Krystalle abgeschieden. Zur Beendigung wurde noch einige Zeit unter Kühlung stehen gelassen. Die Krystalle wurden abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen. Aus heißem Wasser umkrystallisiert begannen sie bei 170° sich zu bräunen, bei 190° trat vollständige Zersetzung ein.

Darstellung des Methyl-1-Dioximido-2-4-Cyklohexanons-3 aus dem Methyl-1-Cyklohexanon-3.



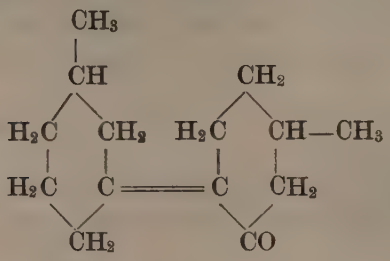
10 g Methylhexanon wurden unter Eiskühlung und gutem Rühren im Verlauf einer Stunde mit 30 ccm Amylnitrit und wenigen Tropfen Acetylchlorid versetzt. Zu Beginn der Reaktion färbte sich die Lösung grün, doch verschwand die Farbe nach Beendigung der Reaktion wieder. Nachdem etwa die Hälfte des Amylnitrits zugegeben war, hatte die Mischung eine dunkelrote Farbe angenommen. Es wurde nun das gleiche Volumen trockenen Äthers hinzugesetzt und mit dem Zusatz von Amylnitrit fortgefahren. Sehr bald begann eine reichliche Abscheidung gelber Krystalle. Nachdem alles Amylnitrit hinzugeflossen war, wurde die Mischung noch einige Stunden sich selbst überlassen. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, fingen sie bei 170° an sich braun zu färben, bei 190° waren sie unter Zersetzung geschmolzen, was mit den Angaben von v. Baeyer[1]) übereinstimmt.

Wurde das Amylnitrit zu schnell hinzugegeben, und am Anfang zu viel Acetylchlorid hinzugesetzt, so fand keine Nitrosierung statt. Unter dem Einfluß der aus dem Acetylchlorid gebildeten Salzsäure fand eine Selbstkondensation des Methylhexanons statt. Es schieden sich weiße Krystalle ab,

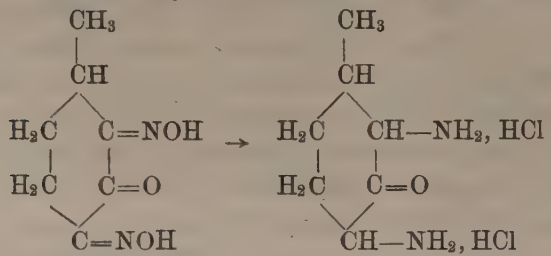
1) Ber. 29, 1097.

die als Chlorhydrat des Dimethyl-Bicyklohexenhexanons identifiziert wurden.

F. P. 90°.



Reduktion des Methyl-1-Dioximino-2-4-Cyklohexanons-3 zum Methyl-1-Diamido-2-4-Cyklohexanon-3.



7 g Diisonitrosoketon wurden in kleinen Mengen zu einer Lösung von 26 g Zinnchlorür in 32 ccm konzentrierter Salzsäure gegeben. Die Lösung wurde mit granuliertem Zinn noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um das gebildete Zinnchlorid wieder in Zinnchlorür zu verwandeln. Die Lösung wurde stark verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach dem Absaugen des Niederschlags wurde das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb eine bräunliche Krystallmasse, die mit absolutem Alkohol aufgenommen wurde. Durch Ausfällen mit trockenem Äther konnte das salzsaure Diamidoketon in kleinen weißen Nadeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag über 270°.

Analyse:

0,1421 g Substanz gaben 0,1902 AgCl.

Berechnet für $C_7H_{16}ON_2Cl_2$	gefunden
Cl 32,99	33,11 %

Versuch zur Darstellung des Methyl-1-Cyclohexandions-3-4 aus dem Methyl-1-Oximino-4-Cyklohexanon-3 durch Einwirkung von salpetriger Säure.

a) 7 g Isonitrosoketon wurden in Wasser suspendiert und unter Eiskühlung und starkem Turbinieren Salpetrigsäureanhydrid eingeleitet, das aus 28 g As_2O_3 und aus 32 g konzentrierter Salpetersäure entwickelt wurde. Das Isonitrosoketon ging langsam in Lösung, während sich die Flüssigkeit zunächst grün, später gelb färbte. Es wurde ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Äthers wurde dieser im Vakuum abdestilliert. Es hinterblieben geringe Mengen eines braunen Öles, das beim Versuch, es zu destillieren, vollständig verharzte.

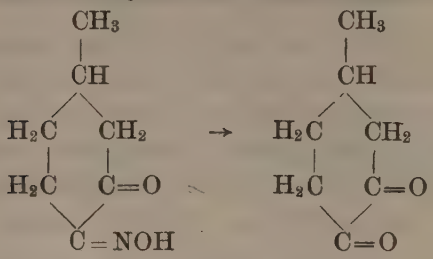
b) 5 g Isonitrosoketon wurden zu einer Lösung von 2,5 g Natriumnitrit gegeben und die Mischung mit Schwefelsäure vorsichtig versetzt, bis alles Natriumnitrit umgesetzt war. Das Isonitrosoketon löste sich langsam auf. Die Lösung zeigte auch hier zunächst die grüne Färbung, die allmählich in gelb überging. Die weitere Verarbeitung ist wie bei a) angegeben. Auch hier wurden nur Spuren eines nicht destillierbaren Öles erhalten.

Versuch zur Darstellung des Methylhexandions durch Hydrolyse aus dem Methyloximinohexanon mittels Schwefelsäure.

4 g Isonitrosoketon wurden mit 25 ccm 5%ger Schwefelsäure übergossen und einen Tag stehen gelassen. Es trat

keine Reaktion ein. Nun wurde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach kurzer Zeit schon färbte sich die Lösung dunkelrot. Vollständige Zersetzung war eingetreten. Dasselbe Resultat wurde erzielt, als Essigsäure statt der Schwefelsäure angewandt wurde.

Darstellung des Methyl-1-Cyklohexandions-3-4 aus dem Methyloximinocyklohexanon.



9 g Isonitrosoketon wurden in der vierfachen Menge Formalin suspendiert und unter guter Kühlung und starkem Turbinieren mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure tropfenweise versetzt. Das Isonitrosoketon war nach einer halben Stunde vollständig in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit war stark gelb gefärbt. Zur Entfernung des überschüssigen Formaldehyds wurde mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht.

Es hatte sich ein braunes Öl abgeschieden. Durch Aussalzen konnte die Menge des Öls noch vermehrt werden. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und auch die noch gelbgefärbte wässrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl. Bei der Destillation im Vakuum (12 mm) ging es konstant zwischen 85—87° über. Das reine Diketon ist ein schwach grünstichiges gelbes Öl vom Siedepunkt 85° bei 12 mm. Nach tagelangem Stehen wurde das Öl Krystallin. Es schieden sich feine weiße Nadeln aus. F. P. 35—36°.

Analyse:

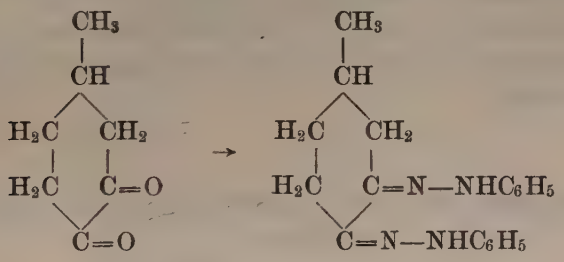
I. 0,0986 g Substanz gaben 0,3290 CO_2 und 0,0700 H_2O.

II. 0,1665 g Substanz gaben 0,4049 CO_2 und 0,1198 H_2O.

Berechnet für $C_7H_{10}O$		gefunden für I und II	
C	66,67	66,11 %	66,34 %
H	8,00	7,94 %	8,05 %

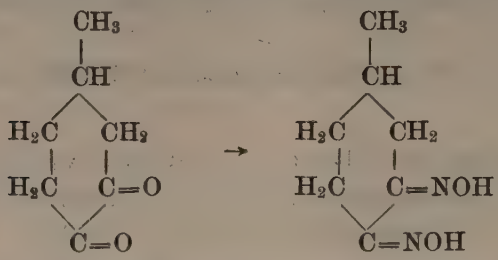
Das Diketon gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung. Mit metallischem Natrium reagiert es unter Wasserstoffentwicklung. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, auch in Wasser in beträchtlichem Maße.

Darstellung des Osazons aus dem Methylhexandion.



1 g Diketon wurde in wenig Alkohol gelöst und mit einem Überschuß von Phenylhydrazin in 50 %iger Essigsäure gelöst, versetzt. Die Mischung wurde kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten schieden sich gelbe Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 140° zeigten.

Darstellung des Dioxims aus dem Methylhexandion.



2 g Diketon wurden mit einer Lösung von freiem Hydroxylamin in Methylalkohol versetzt, die aus 3 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser gelöst, und Natriummethylat, aus 1 g Natrium und 10 ccm Methylalkohol, gewonnen war. Die Mischung wurde einige Zeit auf Wasserbadtemperatur gehalten und dann einen Tag stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Alkohols schieden sich weiße Krystalle aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigten sie den Schmelzpunkt 166°. (Schmelzpunkt des Dioxims aus dem Isonitrosoketon (166—67°.) Die alkoholische Lösung gab mit Metallsalzen die für das Dioxim charakteristische Komplexsalzbildung.

Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. Diketon.

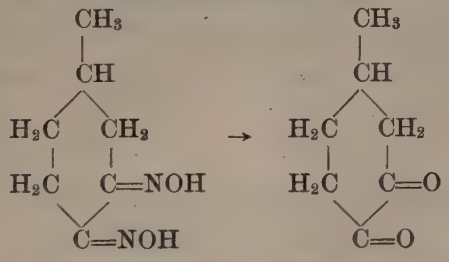
1 g Diketon wurde mit einer Lösung von freiem Hydroxylamin in Methylalkohol versetzt, die aus 1,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser gelöst, und Natriummethylat, aus 0,5 g Natrium und 6 ccm Methylalkohol, gewonnen war. Es wurde eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und dann 2 Tage stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Alkohols schieden sich weiße Krystalle aus, die nach dem

Umkrystallisieren bei 167° schmolzen. Mit Metallsalzen gaben sie die charakteristischen Farbreaktionen.

Versuch zur Darstellung des Monophenylhydrazons aus demMethylhexandion und einem Mol. Phenylhydrazin.

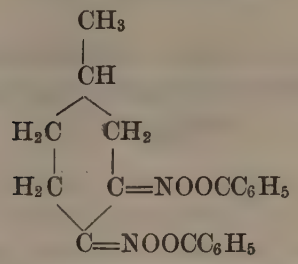
1 g Diketon wurde mit etwas Alkohol versetzt und dazu eine Lösung von 0,9 g Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure gegeben. Kurze Zeit wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schieden sich gelbe Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol den Schmelzpunkt 140° zeigten. Es war demnach sofort das Diphenylhydrazon gebildet worden.

Darstellung des Methylcyklohexandions aus dem Methylhexandioxim.



8 g Dioxim wurden zu der vierfachen Menge Formalin gegeben und wie beim Monoxim angegeben durch Behandeln mit Salzsäure in das Diketon übergeführt. Es wurde ein helles Öl gewonnen, das im Vakuum bei 12 mm den gleichen Siedepunkt (85°) zeigte, wie das aus dem Isonitrosoketon dargestellte Diketon. Zur Identifizierung wurde das Osazon dargestellt. Es zeigte den Schmelzpunkt 140°.

Darstellung der Dibenzoylverbindung des Methylhexandiondioxims.



Die Benzoylierung wurde wie beim Monoxim in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid vorgenommen. Nach dem Versetzen mit Schwefelsäure fiel eine flockige Krystallmasse aus. Aus Alkohol krystallisierten schöne kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 171° aus.

Analyse:

I. 0,1002 g Substanz gaben 0,2543 CO_2 und 0,0495 H_2O.
II. 0,0671 g Substanz gaben 4,3 ccm N bei 14° und 745 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_4N_2$		gefunden
C	69,19	69,20 %
H	5,53	5,52 %
N	7,69	7,52 %

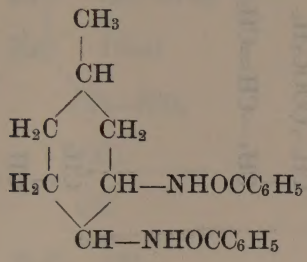
Darstellung des Methyl-1-diamido-3-4-cyklohexans.

8 g Dioxim wurden nach den Angaben von Takens[1]) mit Zinnchlorür und Salzsäure zum Diamin reduziert. Das salzsaure Salz wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

---

1) Takens, Diss. Göttingen 1910.

Darstellung der Dibenzoylverbindung des Methyl-1-Diamido-3-4-Cyklohexans.



1 g salzsaures Diamin wurde mit überschüssigem Benzoylchlorid versetzt und unter Schütteln mit Natronlauge vorsichtig alkalisch gemacht. Es schied sich nach kurzer Zeit eine teigige Masse aus, die allmählich halb fest wurde. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wurde sie mit Alkohol aufgenommen. Beim Verdunsten des Alkohols krystallisierte sie aus. Nach dem Umkrystallisieren schmolz sie bei 162°.

Analyse:

0,0760 g Substanz gaben 5,4 ccm N bei 16° und 749 mm.

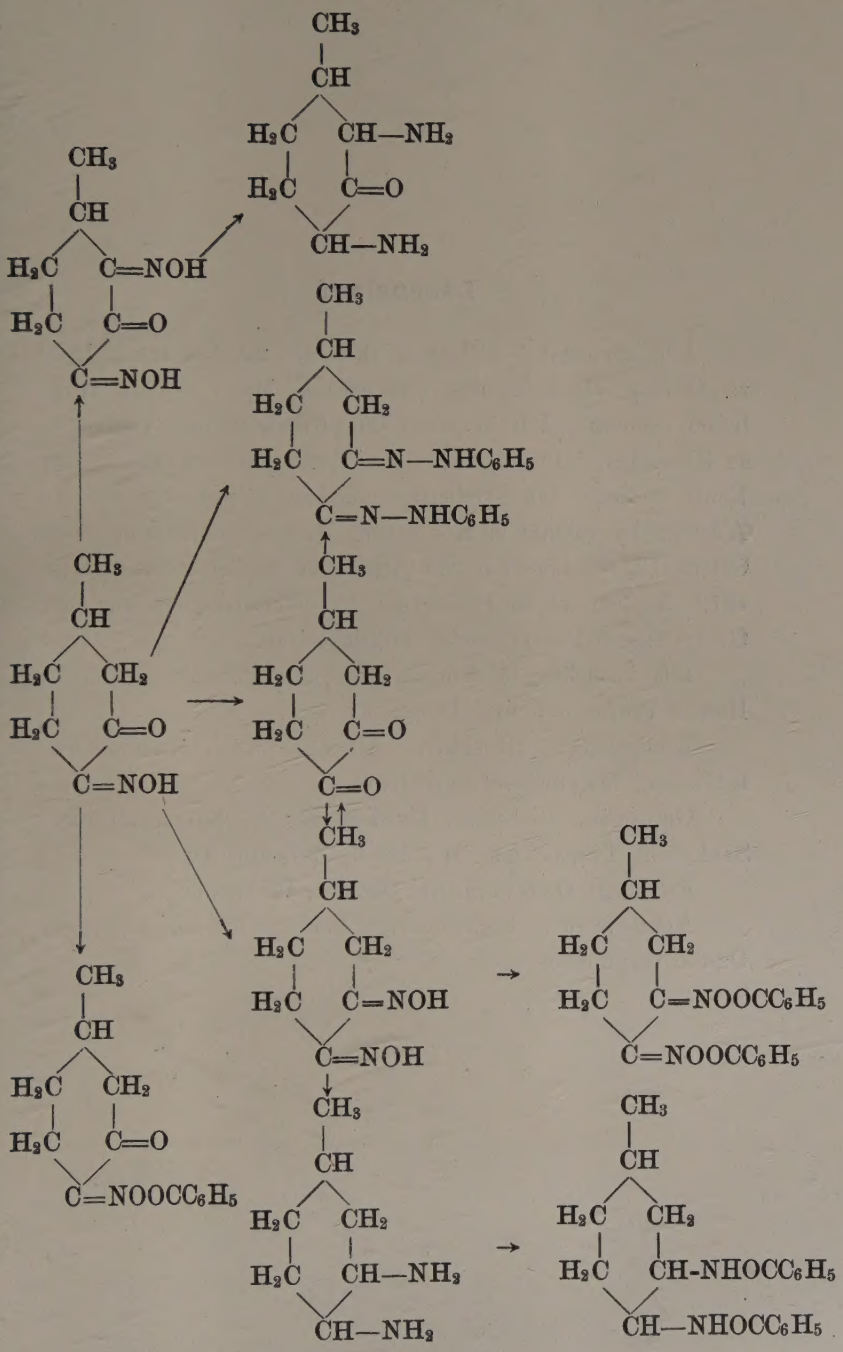
Berechnet für $C_{21}H_{24}O_2N_2$	gefunden
N 8,33	8,30 %

Versuch zur Darstellung der Monobenzoyl-Verbindung des Methyldiamidohexans.

2 g salzsaures Diamin wurden mit der für die Monobenzoylverbindung berechneten Menge Benzoylchlorid (1,4 g) versetzt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Es schied sich nur wenig einer halb festen Masse aus. Nach dem Filtrieren und Waschen aus Alkohol umkrystallisiert lag der Schmelzpunkt bei 162°. Es war demnach die Dibenzoylverbindung gebildet worden.

Tabelle I.

Tabelle II.



Lebenslauf.

Ich, Erhard Nußbaum, bin am 22. Dezember 1890 zu Goldap als Sohn des verstorbenen Majors Georg Nußbaum geboren. Ich besuchte das Altstädtische Gymnasium zu Königsberg i. Pr., das ich Ostern 1910 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte zunächst 2 Semester an der Albertus-Universität zu Königsberg Naturwissenschaften. Seit Ostern 1911 gehöre ich, mit Ausnahme des Sommersemesters 1912, in dem ich in Freiburg i. Br. immatrikuliert war, der Georg-August-Universität zu Göttingen an.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Königsberg: Benrath, Blochmann, Kaufmann, Klinger, Meyer, Schoenflies.

Göttingen: Borsche, Coehn, Koch, Kötz, Riecke, Sielisch, Tammann, Wallach, Zsigmondy.

Freiburg: Gattermann, Meyer, Willgerodt.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu stetem Danke verpflichtet.